

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C08L 23/10, C08K 3/34	A1	(11) 国際公開番号 WO97/49765 (43) 国際公開日 1997年12月31日(31.12.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02108 (22) 国際出願日 1997年6月19日(19.06.97) (30) 優先権データ 特願平8/163075 1996年6月24日(24.06.96) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒108 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 友松龍蔵(TOMOMATSU, Ryuzo)(JP/JP) 石居利之(ISHII, Toshiyuki)(JP/JP) 大西 聡(OHNISHI, Satoru)(JP/JP) 奈良俊英(NARA, Toshihide)(JP/JP) 〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)	(81) 指定国 KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: PROPYLENE RESIN COMPOSITION AND AUTOMOBILE TRIM MEMBER (54) 発明の名称 プロピレン系樹脂組成物及び自動車用内装部材 (57) Abstract A propylene resin composition comprising (A) 42 to 95 % by weight of a propylene resin having an isotactic pentad fraction of at least 95 %, (B) 1 to 10 % by weight of a copolymer composed of ethylene and a C ₃ -C ₁₈ α-olefin copolymer, having a density of 0.850 to 0.875 g/cm ³ and a melt index of 0.01 to 25 g/10 min, and prepared by using a metallocene catalyst, (C) 2 to 18 % by weight of a high-density polyethylene having a density of 0.93 to 0.97 g/cm ³ and a melt index of 0.5 to 10 g/10 min, and (D) 2 to 35 % by weight of talc, the total of the components (B) and (C) being 3 to 23 % by weight. The composition possesses excellent impact and scratch whitening resistances and, in addition, a good appearance and is free from uneven gloss; and an automobile trim member made therefrom by injection molding.		

(57) 要約

(A)アイソタクチックペンタッド分率が95%以上であるプロピレン系樹脂42～95重量%と、(B)密度0.850～0.875 g/cm³及びメルトインデックス0.01～25 g/10分を有し、かつメタロセン触媒を用いて得られたエチレン-炭素数3～18の α -オレフィン共重合体1～10重量%と、(C)密度0.93～0.97 g/cm³及びメルトインデックス0.5～10 g/10分である高密度ポリエチレン2～18重量%と、(D)タルク2～35重量%とからなり、(B)成分と(C)成分の和が3～23重量%であるプロピレン系樹脂組成物。本発明の組成物は、耐衝撃性及び耐傷付白化性に優れる上、外観が良好で、光沢ムラが少ない。及びこれを用いた射出成形してなる自動車用内装部材である。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SV	スウェーデン
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	GU	グアム	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SD	スーダン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
		LK	スリランカ				

明 細 書

プロピレン系樹脂組成物及び自動車用内装部材

技術分野

本発明はプロピレン系樹脂組成物及び自動車用内装部材に関し、さらに詳しくは、耐衝撃性、耐傷付白化性に優れ、その上さらにウェルド外観が良好で、かつ光沢ムラの少ないプロピレン系樹脂組成物及びこれを射出成形してなる自動車用内装部材に関する。

背景技術

近年、自動車の内装部品においては、製品のコストダウンを目的とした無塗装化の進展に伴い、良好な外観性能を有するとともに、光の反射を抑制し、かつ落着き感を付与できる材料への要求が急速に高まっている。また、同時に安全対策、材料の低コスト化の要求レベルも厳しくなり、耐衝撃性に優れた安価な材料が求められている。

自動車の内装部品の材料としては、安価な汎用樹脂であるプロピレン系樹脂が多用されているが、プロピレン系樹脂の耐衝撃性（常温アイゾット衝撃強度）を向上させるためには、スチレン系エラストマーを配合することが効果的であることが知られている。しかしながら、スチレン系エラストマーは高価である上、得られた成形材料は光沢度が高いなどの問題がある。また、耐衝撃性向上を目的として添加した多量のゴム成分のために、耐傷付白化性が不十分になってしまうという問題もあった。

一方、耐低温衝撃性に優れた成形材料として、例えば結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体に、メタロセン系触媒を用いて得ら

れたエチレン- α -オレフィン共重合体を配合した樹脂組成物（特開平7-145272号公報，特開平7-145298号公報）、プロピレン系樹脂に、ブテン-1単位含有量の比較的多いエチレン-ブテン-1共重合体（実質上メタロセン系触媒により得られたもの）を配合した樹脂組成物（特開平6-192506号公報，特開平7-18151号公報）、プロピレン系樹脂に、オクテン-1含有量の比較的多いエチレン-オクテン-1共重合体（実質上メタロセン系触媒により得られたもの）を配合した樹脂組成物（国際特許公開94-6859号）などが開示されている。

しかしながら、これらの樹脂組成物では、耐低温衝撃性は良好であるものの、光沢ムラが少なくかつ耐傷付白化性にすぐれた成形品を製造するのが困難であるという欠点がある。

発明の開示

本発明は、このような状況下で、耐衝撃性及び耐傷付白化性に優れ、さらにウェルド外観が良好で、かつ光沢ムラが少ないプロピレン系樹脂組成物を提供し、さらに、該プロピレン系樹脂組成物を射出成形することにより、塗装の必要がなく、そのためコストダウンを図ることができる自動車用内装部材を提供することを目的とする。

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の性状を有するプロピレン系樹脂に、特定の耐衝撃性付与剤、高密度ポリエチレン及びタルクを所定の割合で配合した樹脂組成物により、前記目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、（I）第一発明として、（A）アイソタクチックペンタッド分率が95%以上であるプロピレン系樹脂42～95

重量%と、(B) 密度 $0.850 \sim 0.875 \text{ g/cm}^3$ 及びメルトインデックス $0.01 \sim 25 \text{ g/10分}$ を有し、かつメタロセン系触媒を用いて得られたエチレン-炭素数 $3 \sim 18$ の α -オレフィン共重合体 $1 \sim 10$ 重量%と、(C) 密度 $0.93 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ 及びメルトインデックス $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ である高密度ポリエチレン $2 \sim 18$ 重量%と、(D) タルク $2 \sim 35$ 重量%とからなり、(B) 成分と(C) 成分の和が $3 \sim 23$ 重量%であるプロピレン系樹脂組成物を提供するものである。

また、(II) 第二発明として、第一発明における(A) 成分について、さらに(1) (イ) 23°C パラキシレン不溶分 $70 \sim 98$ 重量%と(ロ) 23°C パラキシレン可溶分 $30 \sim 2$ 重量%とからなり、かつ(2) (イ) 成分が、溶融粘弾性測定から得られる角周波数 ω が $10^\circ/\text{sec}$ での緩和時間 τ が $0.01 \sim 0.35$ 秒であって、溶融粘弾性測定から得られる貯蔵弾性率(G')が $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ となるような角周波数を ω_1 、 $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ となるような角周波数を ω_2 としたとき、 $\omega_2/10\omega_1$ で表される分子量分布指数(PDI)が $1 \sim 18$ であり、(3) (ロ) 成分の極限粘度 $[\eta]$ (135°C , デカリン中)が $2.0 \sim 10$ デシリットル/gであり、(4) エチレン単位含有量が $1 \sim 17$ 重量%であるという、(1) ~ (4) の条件を満足するプロピレン系樹脂であるプロピレン系樹脂組成物を提供するものである。

また、本発明は、上記プロピレン系樹脂組成物を射出成形してなる自動車用内装部材をも提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の樹脂組成物において、(A) 成分として用いられるプロピ

レン系樹脂は、以下に示す性状を有する。

まず、第一発明及び第二発明においては、(A)成分のプロピレン系樹脂は、アイソタクチックペンタッド分率が95%以上であることが必要である。ここで、アイソタクチックペンタッド分率は、 ^{13}C -NMRスペクトルにおいてメチル炭素領域のシグナルから求めることができる。ここで、アイソタクチックペンタッド分率が95%未満の場合、剛性と耐衝撃性のバランスが崩れたものになり、また、耐傷付白化性も不十分になる。かかる観点から、アイソタクチックペンタッド分率は96%以上であることが好ましい。

さらに、第二発明においては、23℃パラキシレンにより分別した場合、(イ)不溶分量が70～98重量%で、(ロ)可溶分量が30～2重量%である。不溶分量が70重量%未満では成形品の剛性、シボ面での光沢ムラの改善、ウエルド外観が不十分で、フローマークや色ムラが発生しやすく、98重量%を超えると耐衝撃性が低下し、またウエルド外観、シボ面での光沢ムラの改善が不十分となる傾向がみられる。外観、剛性、耐衝撃性及びシボ面での光沢ムラなどのバランスの面から、この不溶分の好ましい含有量は75～93重量%の範囲であり、特に80～91重量%の範囲が好適である。

なお、この23℃パラキシレンによる分別は、以下に示す方法により実施される。すなわち、試料を130℃のパラキシレンに完全溶解後、23℃に冷却したすることにより溶解部分と非溶解部分に分別される。

第二発明においては、上記(イ)成分は、溶融粘弾性測定から得られる角周波数 ω が $10^0 / \text{sec}$ での緩和時間 τ が0.01～0.35秒であることが必要である。この緩和時間 τ が0.35秒を超えると、得られる成形品はウエルド外観が不良となり、かつシボ面での光

沢ムラの改善が不十分である上、フローマークや色ムラが発生しやすくなる。外観及びシボ面での光沢ムラなどの面から、好ましい緩和時間 τ は 0.02 ~ 0.30 秒であり、特に 0.02 ~ 0.27 秒が好適である。なお、この緩和時間 τ はレオメトリックス社製システム 4〔回転型レオメーター、コーンプレート (25 mm ϕ)、コーンアングル: 0.1 ラジアン〕を用い、温度 175 °C において角周波数 $\omega = 10^\circ / \text{sec}$ で正弦的な剪断歪みを加え、貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' とから、緩和時間 $= G' / \omega G''$ を用いて算出した値である。

また、この (イ) 成分は、溶融粘弾性測定から得られる貯蔵弾性率 (G') が 2×10^2 Pa となるような角周波数を ω_1 、 2×10^4 Pa となるような角周波数を ω_2 としたとき、 $\omega_2 / 10 \omega_1$ で表される分子量分布指数 (PDI) が 1 ~ 18 である。この PDI が 18 を超えると得られる成形品はウェルド外観が不良となり、かつシボ面での光沢ムラの改善が不十分である上、色ムラが発生しやすくなる、外観及び光沢ムラなどの面から、好ましい分子量分布指数 (PDI) は 2 ~ 16 であり、特に 2 ~ 14 が好適である。なお、この PDI は、測定機器としてレオメトリックス社製システム 4〔回転型レオメーター、コーンプレート (25 mm ϕ)、コーンアングル: 0.1 ラジアン〕を用い、測定条件: 175 °C、歪 30 % で測定を行い求めた。

次に、上記 (ロ) 成分の極限粘度 $[\eta]$ (135 °C、デカリン中) が 2.0 ~ 10 デシリットル/g であることが必要である。この $[\eta]$ が 2.0 デシリットル/g 未満では得られる成形品はウェルド外観が悪く、かつシボ面での光沢ムラの改善が不十分である。また、 $[\eta]$ が 10 デシリットル/g を超えるとフローマークが発生するなど成形性が低下するとともに、耐衝撃性が悪くなる。ウェルド外観、シボ

面での光沢ムラ、成形性及び耐衝撃性などの面から、好ましい〔 η 〕は2.2～9.0デシリットル／gであり、特に2.4～8.0デシリットル／gが好適である。

さらに、第二発明における(A)成分のプロピレン系樹脂は、エチレン単位を1～17重量％の割合で含有することを要する。この含有量が1重量％未満では得られる成形品はウエルド外観が不良で、かつシボ面での光沢ムラの改善及び耐衝撃性が不充分である。耐衝撃性を向上させるために、別途ゴム成分を添加した場合、十分な耐傷付白化性が得られない。また、17重量％を超えるとウエルド外観、シボ面での光沢ムラの改善及び剛性が不充分となり、かつフローマークが発生するなど成形性が低下する。ウエルド外観、シボ面での光沢ムラ、成形性、耐衝撃性及び剛性などのバランスの面から、このエチレン単位の好ましい含有量は4～17重量％の範囲であり、特に6～17重量％の範囲が好適である。

また、第一発明及び第二発明（以下、本発明という）において、(A)成分のプロピレン系樹脂は、温度230℃、荷重2.16kgfの条件で測定したメルトインデックス(MI)が1～100g／10分の範囲にあるものが好ましい。このMIが1g／10分未満では流動性が低くて成形性が悪く、また100g／10分を超えると成形品の機械物性が低下する。成形性及び機械物性のバランスの面から、より好ましいMIは5～70g／10分、特に好ましくは10～40g／10分の範囲である。なお、このMIはJIS K-7210に準拠して求めた値である。特に、MIが8g／10分より大きなプロピレン系樹脂とMIが5g／10分未満のプロピレン系樹脂との混合物であって、MIが5g／10分未満のプロピレン系樹脂を5～30重量％の割合で含有するものが、耐衝撃性の良好なものが得られる点か

ら好ましい。MIが5 g / 10分未満のプロピレン系樹脂の含有量が30重量%を超えるとフローマークが発生するなど、成形性が低下する傾向がみられる。

上記(A)成分のプロピレン系樹脂の製造方法については、前記要件を満たすプロピレン系樹脂が得られる方法であればよく、特に制限されず、様々な方法が挙げられる。例えば、別々に重合して得られた各成分をブレンドする方法、あるいは、次に示すように、(a)(i)マグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を含む固体触媒成分、及び必要に応じて用いられる(ii)結晶性ポリオレフィンから構成される固体成分と、(b)有機アルミニウム化合物と、通常用いられる(c)電子供与性化合物とからなる触媒系の存在下、多段重合を行い、プロピレン-エチレンブロック共重合体を製造する方法などがある。

例えば、多段重合法によりプロピレン-エチレンブロック共重合体を製造する方法として、以下のような方法が挙げられる。

この多段重合に用いられる触媒系において、前記(a)固体成分は、(i)成分のマグネシウム、チタン、ハロゲン原子及び電子供与体を含む固体触媒成分と、必要に応じて用いられる(ii)成分の結晶性ポリオレフィンとから構成されている。該(i)成分の固体触媒成分は、マグネシウム化合物とチタン化合物と電子供与体とを接触させることによって調製することができる。なおこの場合、ハロゲン原子は、ハロゲン化物としてマグネシウム化合物及び／又はチタン化合物などに含まれる。

マグネシウム化合物として、金属マグネシウムとハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物とアルコールとの反応生成物を用いることもできる。

また、該チタン化合物としては、公知のチタン化合物を用いることができるが、高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好適である。チタン化合物は一種だけで用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

電子供与体としては、後で(c)成分の電子供与性化合物として例示するものを用いることができる。

該(i)固体触媒成分の調製は、公知の方法(特開昭53-43094号公報, 特開昭55-135102号公報, 特開昭55-135103号公報, 特開昭56-18606号公報, 特開昭56-166205号公報, 特開昭57-63309号公報, 特開昭57-190004号公報, 特開昭57-300407号公報, 特開昭58-47003号公報)で行うことができる。

また、(a)固体成分の調製において必要に応じて用いられる(ii)成分の結晶性ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリブテン-1, ポリ4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~10の α -オレフィンから得られる結晶性ポリオレフィンが挙げられる。この結晶性ポリオレフィンは、(1)前記(i)固体触媒成分と有機アルミニウム化合物と必要に応じて用いられる電子供与性化合物とを組み合わせたものの存在下に、プロピレンを予備重合させる方法(予備重合法)等、公知の方法により得ることができる。

次に、(b)成分として用いられ有機アルミニウム化合物としては、一般式(I)



[式中、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基、 X はハロゲン原子、 p は1~3の数を示す。]

で表される化合物を挙げることができる。

さらに、該触媒には、通常(c)成分として電子供与性化合物が用いられる。この電子供与性化合物は、酸素、窒素、リン、イオウ、ケイ素などを含有する化合物であり、基本的にはプロピレンの重合において、立体規則性の向上性能を有するものが考えられる。

このような電子供与性化合物としては、例えば、有機ケイ素化合物、エステル類、ケトン類、エーテル類、チオエーテル類、酸無水物、酸ハライド類が好ましく用いられる。

以上、チーグラー系の固体触媒を用いる場合について、詳しく述べたが、触媒としては近年注目されているメタロセン系の触媒を用いることもできる。

本発明において、(A)成分として用いるプロピレン系樹脂は、各種の方法で得ることができるが、例えば前記した触媒系の存在下、多段重合によって製造することができる。多段重合における重合順序、及び重合段数は任意に選ぶことができる。例えば、最初の重合(第一段重合)は結晶性プロピレン系重合体得られるようにプロピレンの単独重合又は共重合(2重量%以下のエチレンや他のオレフィンを含む)を行い、第二段以降でエチレンとプロピレンとのランダム共重合やエチレンとプロピレンと他の α -オレフィンやポリエンのランダム共重合を行うことができる。

重合に際しては、触媒系を構成する各成分、すなわち、(a)～(c)成分を所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにモノマーを導入し、重合を開始してもよいし、各成分を接触後0.2～3時間程度熟成させたのち、モノマーを導入してもよい。重合後の後処理は常法により行うことができる。

本発明の樹脂組成物においては、この(A)成分のプロピレン系樹

脂は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の樹脂組成物においては、(B)成分として、エチレン-炭素数3~18の α -オレフィン共重合体が用いられる。このエチレン- α -オレフィン共重合体の密度は、 $0.850 \sim 0.875 \text{ g/cm}^3$ の範囲である。この密度が 0.850 g/cm^3 未満では成形品の剛性が不十分となり、 0.875 g/cm^3 を超えると耐衝撃性の改良効果が十分に発揮されない。剛性及び耐衝撃性などの面から、特に好ましい密度は $0.855 \sim 0.870 \text{ g/cm}^3$ の範囲である。また、メルトインデックス(MI)は $0.01 \sim 25 \text{ g/10分}$ の範囲である。このMIが 0.01 g/10分 未満では耐衝撃性の改良効果が十分に発揮されず、またフローマークが発生するおそれがあり、 25 g/10分 を超えるとシボ面での光沢ムラの改善及び耐衝撃性が不十分となるおそれがある。耐衝撃性、光沢ムラ及び成形性などの面から、好ましいMIは $0.01 \sim 6 \text{ g/10分}$ の範囲であり、特に $0.01 \sim 1 \text{ g/10分}$ の範囲が好適である。なお、このMIは、温度 190°C 、荷重 2.16 kgf の条件で測定した値である。

この共重合体のモノマーとして用いられる炭素数3~18の α -オレフィンとしては、例えばブテン-1；ペンテン-1；ヘキセン-1；オクテン-1；ノネン-1；デセン-1；ドデセン-1などの直鎖状 α -オレフィン、3-メチルブテン-1；4-メチルペンテン-1などの分岐状 α -オレフィンが挙げられるが、これらの中で、特に炭素数4~10の直鎖状 α -オレフィンが好ましい。これらの α -オレフィンは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、ジエン成分、例えばジシクロペンタジエン；エチリデンノルボルネン；1,4-ヘキサジエン；1,9-デカジエン；ビニルノルボルネンなどを併用してもよい。

この（Ｂ）成分のエチレン- α -オレフィン共重合体における α -オレフィン単位の含有量は、密度が上記範囲になるように選べばよく特に制限はないが、通常は２０～７０重量％の範囲が好適である。また、このエチレン- α -オレフィン共重合体は、メタロセン系触媒を用いる方法で得たものであることが必要であるが、上記の性状を有しているものであれば、その製造方法は特に制限はない。メタロセン系触媒としては、例えばシングルサイト触媒（ＳＳＣ）や幾何拘束型触媒（ＣＧＣ）などがある。これらのメタロセン系触媒の具体例としては、特開平６－１９２５０６号公報，同７－１４５２９８号公報，同７－１８１５１号公報，同７－１４５２７２号公報，国際公開ＷＯ９４／０６８５９号公報に記載されている触媒があり、さらには特開平５－４３６１８号公報，同５－５１４１４号公報，国際公開ＷＯ９６／０４３１７号公報，同９３／１３１４０号公報，同９１／０４２５５号公報，同９１／０４２５７号公報に記載されている触媒を挙げることができる。より具体的には、シクロペンタジエニル基，モノ（ジ，トリ，テトラ，ペンタ）メチルシクロペンタジエニル基やインデニル基を有する遷移金属錯体からなる触媒などがある。これらのメタロセン系触媒は、通常アルキルアルミノキサン、あるいは硼素化合物のようなイオン性化合物などを併用して重合に供される。

この（Ｂ）成分のエチレン- α -オレフィン共重合体は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明に用いられる（Ｂ）成分のエチレン- α -オレフィン共重合体としては、たとえば、ダウ・ケミカル日本（株）から販売されているENGAGE〔ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー商標〕POEsがあり、これらの中から選択して用いることができる。

本発明の樹脂組成物においては、（Ｃ）成分として、高密度ポリエ

チレンが用いられる。この高密度ポリエチレンは特に制限はないが、密度が $0.93 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ 及びメルトインデックスが $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ のものが通常用いられる。

さらに、(D)成分としてタルクが用いられる。このタルクの大きさとしては、得られる成形品の剛性、耐衝撃性、耐傷付き白化性、ウエルド外観、光沢ムラなどの物性等の点から、平均粒径 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ で、平均アスペクト比が4以上のものが好適である。特に、機械的粉碎法や気流粉碎法によって得られたものが、物性、剛性などの点でとりわけ好ましい。

本発明の樹脂組成物における各成分の含有割合は、(A)成分のプロピレン系樹脂が $42 \sim 95$ 重量%、(B)成分のエチレン- α -オレフィン共重合体が $1 \sim 10$ 重量%、(C)成分の高密度ポリエチレンが $2 \sim 18$ 重量%、及び(D)成分のタルクが $2 \sim 35$ 重量%の範囲である。さらに、(B)成分と(C)成分の和が $3 \sim 23$ 重量%にあることが必要である。

(A)成分の含有量が 42 重量%未満ではウエルド外観やシボ面での光沢ムラの改善が不十分であり、またフローマークが発生するなど、成形性が悪く、 95 重量%を超えると耐衝撃性が低下する。また、(B)成分の含有量が 1 重量%未満では耐衝撃性の改良効果が十分に発揮されず、 10 重量%を超えると耐傷付白化性が不十分になる。(C)成分の含有量が 2 重量%未満では耐傷付白化性の効果が十分に発揮されず、 18 重量%を超えるとウエルド外観やシボ面での光沢ムラの改善が不十分であり、高温における剛性が不十分な結果になる。(D)成分の含有量が 35 重量%を超えるとウエルド外観、耐衝撃性、耐傷付白化性が低下し、かつフローマークが発生するなど、成形性が不十分となる。さらに、(B)成分と(C)成分の和が 3 重量%未満で

は耐衝撃性及び耐傷付白化性が得られず、23重量%を超えるとウェルド外観やシボ面での光沢ムラの改善が不十分であり、十分な剛性が得られない。ウェルド外観，シボ面での光沢ムラ，成形性，耐衝撃性，耐傷付白化性及び剛性などのバランスの面から、各成分の好ましい含有量は、(A)成分が58～85重量%，(B)成分が2～8重量%，(C)成分が3～15重量%、(D)成分が7～30重量%、(B)成分と(C)成分の和が6～19重量%の範囲である。

本発明の樹脂組成物においては、所望により、顔料，核剤，耐候剤，酸化防止剤，帯電防止剤，難燃剤，分散剤などの公知の添加剤を配合することができる。

本発明のプロピレン系樹脂組成物の調製方法については特に制限はなく、例えば前記(A)成分，(B)成分，(C)成分及び必要に応じて用いられる(D)成分や他の添加成分を、一軸押出機，二軸押出機，バンバリーミキサー，ニーダ，ロールなどを用いて熔融混練する方法等を採用できる。

本発明の自動車用内装部材は、このようにして得られたプロピレン系樹脂組成物を、公知の射出成形法（射出圧縮成形法，ガス注入射出成形法を含む）で成形することにより、得ることができる。ここで自動車用内装部材としては、インストルメントパネル，ドアトリム，コンソールボックスなどである。

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、成形品の物性及びプロピレン系樹脂のアイソタクチックペンタッド分率は以下に示す方法により求めた。

(1) アイゾット衝撃強度

テストピース成形品について、JIS K 7110に準拠して求め

た。

(2) 曲げ弾性率

テストピース成形品について、J I S K 7 2 0 3 に準拠して求めた。

(3) 耐傷付白化性

テストピース成形品について、シボ面に 1 0 0 円硬貨の外周にある凹凸部で擦りつけた際、傷付白化が顕著に目立つ場合を×、幾分目立つ場合を○、殆ど目立たない場合を◎とした。

(4) 光沢ムラ

テストピース成形品のシボ付き面の光沢ムラを目視評価した。光沢ムラが顕著に目立つ場合を×、幾分目立つ場合を○、殆ど目立たない場合を◎とした。

(5) アイソタクチックペンタッド分率

試料 2 2 0 m g を 1 0 ϕ の N M R 試料管に投入し、1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン(90/10容量%) 3 ミリリットルを加えて、1 4 0 °C で均一に溶解させた後、次の条件で¹³C-NMR を測定した。

周波数 : 4 5 M H z , スペクトル幅 : 2 5 0 0 0 H z

測定温度 : 1 3 0 °C , パルス幅 : 8 μ 秒

パルス繰り返し時間 : 4 秒 , 積算回数 : 1 0 0 0 0 回

また、プロピレン系樹脂のその他の性状は、明細書本文に記載した方法に従って測定した。

1. プロピレンブロック共重合体(P P - 2)の製造

(1) マグネシウム化合物の調製

内容積 5 0 0 リットルの攪拌機付きのガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、エタノール 9 7 . 2 k g , ヨウ素 6 4 0 g 及び

金属マグネシウム 6.4 kg を投入し、攪拌しながら還流条件下で反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物（固体生成物）を得た。

（２）固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積 500 リットルのガラス製三つ口フラスコに、上記（１）で得られたマグネシウム化合物（粉砕していないもの）30 kg、精製ヘブタン 150 リットル、四塩化珪素 4.5 リットル及びフタル酸ジ-n-ブチル 4.3 リットルを加えた。系内を 90℃ に保ち、攪拌しながら四塩化チタン 144 リットルを投入して 110℃ で 2 時間反応させたのち、固体成分を分離して 80℃ の精製ヘブタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン 228 リットルを加え、110℃ で 2 時間反応させたのち、精製ヘブタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

（３）重合前処理

内容積 500 リットルの攪拌翼付き反応槽に、精製 n-ヘブタン 230 リットルを投入し、さらに、前記（２）で得られた固体触媒成分 25 kg を加え、次いで、この固体触媒成分中のチタン 1 モルに対し、トリエチルアルミニウムを 1.0 モル及びジシクロペンチルジメトキシシランを 1.8 モルの割合で加えたのち、プロピレンをプロピレン分圧で 0.3 kg/cm² G になるまで導入し、40℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、固体触媒成分を n-ヘブタンで数回洗浄し、二酸化炭素を供給し 24 時間攪拌した。

（４）重合によるプロピレンブロック共重合体（PP-2）の製造

まず、前段として内容積 200 リットルの攪拌翼付き重合槽（第一重合槽）に、上記（３）の処理済の固体触媒成分を Ti 原子に換算し

て 3 ミリモル/h r で、トリエチルアルミニウムを 4. 0 ミリモル/k g - P P で、ジシクロペンチルジメトキシシランを 0. 4 ミリモル/k g - P P でそれぞれ供給し、重合温度 8 5 °C、重合圧力（全圧）2 8 k g / c m ² G でプロピレンを反応させた。この時、所望のエチレン含有量及び分子量になるようにエチレン供給量及び水素供給量を調整した。ここで、前記、トリエチルアルミニウムとジシクロペンチルジメトキシシランの供給量は、第一重合槽から排出される P P 量に対応するものである。

次に、第一重合槽から連続的にパウダーを抜き出し、内容積 2 0 0 リットルの攪拌翼付き重合槽（第二重合槽）へ移送した。第二重合槽では、重合温度 7 0 °C、重合圧力（全圧）1 5 k g / c m ² G にて運転し、所望の組成及び分子量になるようにプロピレン、エチレン及び水素供給量比を調整した。

連続的に抜き出したパウダーを造粒し、プロピレンブロック共重合体（P P - 2）を得た。アイソタクチックペンタッド分率は 9 7. 0 % であった。また、メルトインデックスは 1 3 であった。

2. プロピレンブロック共重合体（P P - 3）の製造

（1）マグネシウム化合物の調製

内容積 1 2 リットルの攪拌機付きのガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、エタノール約 4, 8 6 0 g, ヨウ素 3 2 g 及び金属マグネシウム 3 2 0 g を投入し、攪拌しながら還流条件下で反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧下で乾燥させることにより、マグネシウム化合物（固体生成物）を得た。

（2）固体触媒成分の調製

窒素ガスで十分に置換した内容積 5 リットルのガラス製三つ口フラ

スコに、上記(1)で得られたマグネシウム化合物(粉碎していないもの) 160 g, 精製ヘプタン800ミリリットル, 四塩化ケイ素24ミリリットル及びフタル酸ジエチル23ミリリットルを加えた。系内を90℃に保ち、攪拌しながら四塩化チタン770ミリリットルを投入して110℃で2時間反応させたのち、固体成分を分離して80℃の精製ヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン1,220ミリリットルを加え、110℃で2時間反応させたのち、精製ヘプタンで十分に洗浄し、固体触媒成分を得た。

(3) 重合前処理

内容積500リットルの攪拌翼付き反応槽に、n-ヘプタン230リットルを投入し、さらに、前記(2)で得られた固体触媒成分25 kgを加え、次いで、この固体触媒成分中のチタン1モルに対し、トリエチルアルミニウムを0.6モル及びシクロヘキシルメチルジメトキシシランを0.4モルの割合で加えたのち、プロピレンをプロピレン分圧で0.3 kg/cm² Gになるまで導入し、20℃で4時間反応させた。反応終了後、固体触媒成分をn-ヘプタンで数回洗浄し、二酸化炭素を供給し24時間攪拌した。

(4) プロピレンブロック共重合体(PP-3)の製造

まず、前段として内容積200リットルの攪拌翼付き重合槽(ホモ重合槽)に、上記(3)の処理済の固体触媒成分をTi原子に換算して3ミリモル/hrで、トリエチルアルミニウムを0.50モル/hrで、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを50ミリモル/hrでそれぞれ供給し、重合温度85℃、プロピレン圧力28 kg/cm² Gで反応させた。この際、所定の分子量になるように水素ガスを供給した。

次に、ホモ重合槽から連続的にパウダーを抜き出し、類似のランダ

ム共重合槽へ移送した。このランダム共重合槽では後段として、重合温度 70℃においてプロピレン及びエチレンを供給し、圧力 15 kg/cm² Gでランダム共重合を実施した。この時、所定のエチレン含量になるように、プロピレンとエチレンの供給比を調整した。ランダム共重合槽から連続的に抜き出したパウダーを造粒し、プロピレンブロック共重合体 (PP-3) を得た。アイソタクチックペンタッド分率は 94.0%であった。また、メルトインデックスは 3 であった。

実施例 1～6 及び比較例 1～6

第 1 表に示す性状と量 ((A)～(D) 成分は、(A)～(D) 成分の合計量を 100 重量%としたときの各々の重量%を示す) の (A) プロピレン系樹脂 (単品又はブレンド物), (B) エチレン- α -オレフィン共重合体又はエチレン-プロピレンゴム, (C) 高密度ポリエチレン及び (D) タルク、さらに (A)～(D) 成分の合計量 100 重量部に対し、分散剤としてのステアリン酸マグネシウム 0.2 重量部及びダークグレー顔料 (大日精化社製, 商品名: PP-DHH 7343) 1.3 重量部を配合し、二軸混練機で混練して成形材料を調製したのち、射出成形機により樹脂温度 220℃で成形して、テストピース (140×140×3 mm の内装用シボ付板) を作成し、物性を評価した。結果を第 1 表に示す。

第 1 表 - 1

(A) プロピレン系樹脂											
種 類	種 類	重量%	種 類	重量%	23℃パラキシレン不溶分	23℃パラキシレン可溶分			エチレン含有量 (重量%)	アイソタクチックペンタッド分率 (%)	
						重量%	τ (秒)	PDI			
実施例1	PP-1	54	PP-3	15	86	0.47	38	14	3.9	8	95.6
実施例2	PP-2	54	PP-3	15	88	0.26	10	12	3.3	7	96.7
実施例3	PP-2	45	PP-3	15	88	0.26	10	12	3.4	7	96.6
実施例4	PP-2	48	PP-3	15	91	0.26	10	9	3.3	7	96.7
実施例5	PP-2	45	PP-3	20	88	0.27	10	12	3.4	7	96.3
実施例6	PP-2	58	—	0	90	0.25	10	10	3.3	6	97.4
比較例1	PP-4	54	PP-3	15	84	0.26	10	16	3.1	9	94.0
比較例2	PP-2	54	PP-3	15	88	0.26	10	12	3.3	7	96.7
比較例3	PP-4	45	PP-3	15	84	0.26	10	16	3.4	9	94.0
比較例4	PP-4	48	—	0	85	0.25	10	15	3.1	9	94.0
比較例5	PP-2	58	PP-3	15	88	0.26	10	12	3.1	7	96.7
比較例6	PP-2	57	—	0	90	0.25	10	10	3.3	6	97.4

第 1 表 - 2

	(B) 成分		(C) 成分	(D) 成分	性 能			
	種 類	重 量 %	高密度 ポリエチレン 重 量 %	タルク 重 量 %	アイゾット 衝撃強度 (KJ/m)	曲げ弾性率 (MPa)	耐傷付 白化性	光沢ムラ
実施例 1	LL-1	4	4	23	53	2720	◎	○ (注2)
実施例 2	LL-1	4	4	23	45	2800	◎	◎
実施例 3	LL-1	2	15	23	38	2770	◎	○
実施例 4	LL-1	4	10	23	60	2680	◎	○
実施例 5	LL-1	2	10	23	47	2830	◎	○
実施例 6	LL-1	4	15	23	58	2670	◎	○
比較例 1	LL-1	4	4	23	62	2370	×	◎
比較例 2	EPR	4	4	23	23	2780	○	○
比較例 3	LL-1	2	15	23	53	2370	○	○
比較例 4	LL-1	4	25	23	76	2160	○	×
比較例 5	LL-1	4	0	23	22	2870	×	◎
比較例 6	—	0	20	23	16	2950	◎	×○

(注1) (A) ~ (D) 成分の説明

PP-1 : 出光石油化学(株)製, 商品名 : 出光ポリプロJ785H
アイソタクチックペンタッド分率 : 96.0%、メルトインデックス : 11

PP-4 : 出光石油化学(株)製, 商品名 : 出光ポリプロJ762HP
アイソタクチックペンタッド分率 : 94.0%

LL-1 : エチレン-オクテン-1共重合体
ダウ・ケミカル日本(株)製, 商品名 : ENGAGE
EG8180
オクテン-1単位26重量%, MI : 0.6g/10分
密度0.863g/cm³

EPR : エチレン-プロピレングム
日本合成ゴム(株)製, 商品名 : EP-02P
プロピレン単位26重量%, MI : 1.6g/10分
密度0.860g/cm³

高密度ポリエチレン : 出光石油化学(株)製, 商品名 : 出光ポリエチ
210J
密度0.968g/cm³, MI : 6.0g/10分

タルク : 浅田製粉社製, 商品名 : JM156
平均粒径4.4μm
(レーザー式粒度分析計で測定〔島津製作所SALD2000A〕)

(注2) 光沢ムラについて、実施例1は、実施例3~6と同じ「○」評価ではあるが、実施例1は実施例3~6より微妙に劣るものであった。

産業上の利用可能性

本発明のプロピレン系樹脂組成物は、耐衝撃性及び耐傷付白化性に優れており、しかもウエルド外観などの外観性能が良好で、かつ光沢ムラが少なく、艶消し塗装の省略化が可能でコストダウンを図ることができ、自動車用内装部材の成形材料として好適である。

本発明の樹脂組成物から得られた自動車用内装部材は、改善された光沢ムラ，ウエルド外観などの外観性に優れ、無塗装化が可能であり、かつ剛性，耐衝撃性，耐傷付き白化性などが良好であって、例えばシボ付きインストルメントパネルなどの自動車用内装部材として好適に用いられる。

請求の範囲

1. (A) アイソタクチックペンタッド分率が95%以上であるプロピレン系樹脂42~95重量%と、(B) 密度 $0.850 \sim 0.875 \text{ g/cm}^3$ 及びメルトインデックス $0.01 \sim 25 \text{ g/10分}$ であり、かつメタロセン系触媒を用いて得られたエチレン-炭素数3~18の α -オレフィン共重合体1~10重量%と、(C) 密度 $0.93 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ 及びメルトインデックス $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ である高密度ポリエチレン2~18重量%と、(D) タルク2~35重量%とからなり、(B)成分と(C)成分の和が3~23重量%であるプロピレン系樹脂組成物。

2. 請求項1において、(A)成分がさらに、以下の条件を満足するものである請求項1記載のプロピレン系樹脂組成物。

(1). (イ) 23℃パラキシレン不溶分70~98重量%と、(ロ) 23℃パラキシレン可溶分30~2重量%とからなり、かつ

(2). (イ) 成分について、溶融粘弾性測定から得られる角周波数 ω が $10^0 / \text{sec}$ での緩和時間 τ が $0.01 \sim 0.35$ 秒であって、溶融粘弾性測定から得られる貯蔵弾性率(G')が $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ となるような角周波数を ω_1 、 $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ となるような角周波数を ω_2 としたとき、 $\omega_2 / 10 \omega_1$ で表される分子量分布指数(PDI)が1~18であり、

(3). (ロ)成分について、極限粘度 $[\eta]$ (135℃, デカリン中)が $2.0 \sim 10$ デシリットル/gであり、

(4). エチレン単位含有量が1~17重量%である、プロピレン系樹脂。

3. (B)成分のエチレン-炭素数3~18の α -オレフィン共重合

体が、 α -オレフィン単位 20～70 重量%を含有するものである請求項 1 又は 2 記載のプロピレン系樹脂組成物。

4. 請求項 1 又は 2 に記載のプロピレン系樹脂組成物を射出成形してなる自動車用内装部材。

5. 請求項 3 に記載のプロピレン系樹脂組成物を射出成形してなる自動車用内装部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ C08L23/10, C08K3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ C08L23/10, C08L23/06, C08L23/08, C08K3/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-145298, A (Mitsubishi Chemical Corp.), June 6, 1995 (06. 06. 95), Claim; page 2, right column, lines 12 to 16; page 2, right column, line 35 to page 3, right column, line 46 (Family: none)	1, 3-5
Y	JP, 6-340782, A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), December 13, 1994 (13. 12. 94), Claim; page 2, right column, line 43 to page 4, left column, line 24; page 4, right column, line 43 to page 5, left column, line 12; page 6, right column, lines 17 to 45 (Family: none)	1, 3-5
Y	JP, 4-311748, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), November 4, 1992 (04. 11. 92), Claim; page 2, right column, line 6 to page 3, right column, line 10 (Family: none)	1, 3-5
Y	JP, 6-322191, A (Tonen Chemical Corp.),	1, 3-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

August 29, 1997 (29. 08. 97)

Date of mailing of the international search report

September 9, 1997 (09. 09. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02108

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	November 22, 1994 (22. 11. 94), Claim; page 2, right column, line 18 to page 4, left column, line 36; page 5, left column, lines 16 to 49 (Family: none)	
A	JP, 9-31268, A (Chisso Corp.), February 4, 1997 (04. 02. 97), Claim; page 2, right column, line 28 to page 3, right column, line 35; page 4, left column, lines 7 to 42 (Family: none)	1, 3-5
PA	JP, 9-71691, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), March 18, 1997 (18. 03. 97), Claim; pages 11 to 13, Tables 1, 2 (Family: none)	1 - 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁶ C 08 L 23/10, C 08 K 3/34		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁶ C 08 L 23/10, C 08 L 23/06, C 08 L 23/08, C 08 K 3/34		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-145298, A (三菱化学株式会社), 6. 6月. 1995 (06. 06. 95), 特許請求の範囲, 第2頁右欄12~16行, 同頁同欄35~ 第3頁右欄46行 (ファミリーなし)	1, 3-5
Y	J P, 6-340782, A (日本石油化学株式会社), 13. 12月. 1994 (13. 12. 94), 特許請求の範囲, 第2頁右欄43~第4頁左欄24行, 同頁 右欄43行~第5頁左欄12行, 第6頁右欄17~45行 (ファミリーなし)	1, 3-5
Y	J P, 4-311748, A (出光石油化学株式会社), 4. 11月. 1992 (04. 11. 92), 特許請求の範囲, 第2頁右欄6~第3頁右欄10行 (ファミリーなし)	1, 3-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 29. 08. 97	国際調査報告の発送日 09.09.97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次 印	4 J 8930
電話番号 03-3581-1101 内線 3458		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 6-322191, A (東燃化学株式会社), 22. 11月. 1994 (22. 11. 94), 特許請求の範囲, 第2頁右欄18~第4頁左欄36行, 第5 頁左欄16~49行 (ファミリーなし)	1, 3-5
A	J P, 9-31268, A (チッソ株式会社), 4. 2月. 1997 (04. 02. 97), 特許請求の範囲, 第2頁右欄28~第3頁右欄35行, 第4 頁左欄7~42行 (ファミリーなし)	1, 3-5
PA	J P, 9-71691, A (出光石油化学株式会社), 18. 3月. 1997 (18. 03. 97), 特許請求の範囲, 第11頁~第13頁の第1表及び第2表 (ファミリーなし)	1-5